

На правах рукописи

Фокин Андрей Владимирович

**ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И МОДЕЛИ
ВЫСОКОСПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ СТРУКТУРЫ
ФЛЮОРИТА, ГАЛЛАТА ЛАНТАНА И ГЕРМАНАТА СВИНЦА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург - 2014

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории магнитного резонанса НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник **Важенин Владимир Александрович**

Официальные оппоненты:

Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ученый секретарь института;

Митрофанов Валентин Яковлевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов

Ведущая организация: ФГБУН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского» Казанского научного центра Российской академии наук

Защита состоится «3» октября 2014 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, пр. Мира 19, ауд. I

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор

Пилипенко Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Реальные кристаллы содержат достаточно большое количество примесных и собственных дефектов решетки, с наличием которых в твердых телах прямо или косвенно связано большинство практических применений процессов, происходящих в кристаллах, а изменение концентрации дефектов определенного типа дает возможность управлять свойствами твердого тела.

Электронный парамагнитный резонанс является одним из наиболее гибких и информативных спектроскопических методов исследования парамагнитных дефектов в обширном диапазоне неупорядоченных и упорядоченных соединений. Возможности этого метода основываются на способностях спектроскопии и магниторезонансных методов получать информацию о локальных объектах в структуре твердого тела, и при этом отсеивать случайно искаженные и маловероятные объекты, которые локализованы вблизи поверхности, доменных стенок, дислокаций и т. д.

В данной работе исследуются кристаллы германата свинца, галлата лантана, а также твердые растворы на основе фторидов со структурой флюорита – CdF_2 и CaF_2 с примесью иттрия и гадолиния. Данные материалы обладают уникальными свойствами, изучение которых важно в связи с перспективой их практического применения.

Сегнетоэлектрический германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ обладает фоторефрактивными свойствами, исследования которых осуществлялись рядом авторов в чистом, редуцированном (отжиг в кислороде или водороде), а также легированном (Cu, Nd, Ba, Ni, Fe, Yb, Rh) германате свинца. Обусловленный перезарядкой матричных ионов свинца фоторефрактивный эффект делает актуальным исследование дефектной структуры германата свинца. Это связано с тем обстоятельством, что природа ловушек, на которых локализуются электроны, покидающие под действием облучения ионы Pb^{2+} , до сих пор полностью не изучена.

Твердые растворы на основе галлата лантана - оксиды со структурой перовскита - представляют интерес как материалы для создания твердооксидных топливных элементов, кислородоотделительных мембран, мембранных реакторов селективного окисления, твердоэлектролитных кислородных насосов и сенсоров. Проводимость таких оксидов (ионная и дырочная) определяется катионами, локализующимися в позициях А и В кристаллической решетки перовскита ABO_3 , а также внешними условиями (парциальное давление кислорода и температура). Эти свойства меняются в широких пределах, а за счет частичного замещения в катионных подрешетках перовскита могут быть управляемы.

Интерес к изоморфным твердым растворам LaMnO_3 - LaGaO_3 во всем диапазоне замещений ионов Mn-Ga вызван исследованием редкоземельных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Me}_y\text{MnO}_3$, где Me = Ca, Sr, ..., обладающих колоссальным магниторезистивным эффектом, природа которого связывается обычно с механизмом двойного обмена, сопровождающегося перескоком электрона между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} , в результате чего происходит обмен зарядовыми состояниями.

Фториды с флюоритоподобной структурой MF_2 (M – Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) находят практическое применение в различных областях. Например, фторид кадмия CdF_2 используется как оптический материал, он входит в состав некоторых люминофоров, стекол, твердых электролитов в химических источниках тока и является перспективным материалом для динамической голографии; кристаллы фторида бария

применяются в качестве материала для создания сцинтилляторов; фторид кальция (флюорит) используется в качестве материала для оптических компонентов лазерных систем. Альтернативой вышеперечисленным однокомпонентным фторидным материалам в областях их практического применения могут стать монокристаллы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – ионы III группы: редкоземельные (РЗ) ионы, иттрий, скандий). Практический интерес их изучения связан с набором полезных свойств: фоторефрактивными, люминесцентными, лазерными свойствами, высокой оптической прозрачностью, суперионной проводимостью, улучшенными механическими характеристиками, и др.

Кристаллы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ представляют собой твердые растворы MF_2-RF_3 с производной от флюорита структурой, в которых дефекты концентрируются в определенные формы группировок – кластеры. Агломерация структурных дефектов приводит к появлению микрофаз, а затем, с повышением концентрации примесей, и упорядоченных фаз с флюоритоподобной структурой и дальним порядком в расположении кластеров. Вследствие объективной сложности получения кристаллов упорядоченных фаз для структурного анализа актуальным является применение методов магнитного резонанса для изучения особенностей структуры в неупорядоченных фазах.

Как известно спектр парамагнитного резонанса высокоспиновых центров содержит информацию о строении их ближайшего окружения, которое, отличается от атомной структуры в бездефектном кристалле. Поэтому крайне актуально решить проблему извлечения структурной информации из спектра парамагнитного резонанса, заключающуюся в нахождении соотношения между параметрами спектра и параметрами локального окружения. Решение этой задачи путем построения адекватной микроскопической теории сталкивается с большими трудностями. В связи с этим понятен интерес к построению и апробации эмпирических соотношений, связывающих параметры начального расщепления высокоспинового центра с координатами его лигандного окружения. В настоящей работе для оценок параметров начального расщепления используется суперпозиционная модель, основанная на феноменологическом подходе отличающаяся простотой применения.

Все вышеизложенное определяет **актуальность исследований**.

Целью работы является исследование методом ЭПР-спектроскопии высокоспиновых парамагнитных дефектов Gd^{3+} ($S = 7/2$) и Fe^{3+} ($S = 5/2$), их энергетического спектра, структуры, динамики и взаимодействия с другими дефектами в германате свинца с примесью кремния, галлате лантана с примесью марганца и твердых растворах со структурой флюорита на основе CaF_2 и CdF_2 (центры гадолиния), а также в германате свинца с примесью железа (центры железа). Исследование возможностей суперпозиционной модели для оценки параметров начального расщепления основного состояния изучаемых высокоспиновых центров.

Для реализации цели исследований были сформулированы следующие задачи:

1. Оценить в рамках суперпозиционной модели параметры тонкой структуры b_{20} для парамагнитных центров Gd^{3+} , локализованных в тетраэдрических кластерах в твердых растворах $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$.
2. Исследовать ориентационное поведение сигналов-сателлитов кубического центра Gd^{3+} в монокристаллах $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$. Определить параметры спинового гамильтониана. Построить структурную модель парамагнитного центра, объясняющую наблюдаемый спектр.

3. Исследовать особенности, возникающие в ЭПР-спектре кристаллов германата свинца, легированных кремнием и гадолинием. Произвести оценку параметров тонкой структуры второго ранга b_{20} для центров Gd^{3+} в кристаллах германата свинца $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x = 0.15$) в рамках суперпозиционной модели. Рассмотреть варианты замены германия кремнием в различных позициях в окружении парамагнитного центра.

4. Исследовать сигналы-сателлиты тригонального центра Fe^{3+} в ЭПР-спектре кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$, отождествленных в присутствии хлора, брома и фтора. Определить параметры спинового гамильтониана для наблюдаемых центров. Построить структурную модель центров.

5. Исследовать температурное поведение ЭПР спектров в окрестности структурного фазового перехода в твердых растворах $LaGaO_3-LaMnO_3$. В рамках суперпозиционной модели для параметров тонкой структуры исследовать изменение параметров второго ранга b_{20} центров Gd^{3+} при фазовом переходе.

Объекты исследования

Исследовались монокристаллы германата свинца, легированные железом, часть из которых дополнительно отжигалась в атмосфере содержащей галогены Cl (F, Br); монокристаллы германата свинца с примесью кремния и гадолиния; монокристаллы слаболегированного марганцем галлата лантана; твердые растворы фторидов $M_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ ($M - Cd, Ca$).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Оценка знаков параметра b_{20} для тригонального и слабоинтенсивного моноклинического центров Gd^{3+} в спектре $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ в рамках суперпозиционной модели.

2. Структурная модель парамагнитного центра, обуславливающего существование сигналов-сателлитов кубического центра Gd^{3+} в ЭПР спектрах кристаллов $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$.

3. Результаты исследования методом ЭПР кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$, отождествленных в хлор-, бром- и фторсодержащей атмосфере. Описание сигналов-сателлитов тригонального центра Fe^{3+} и предложенная структурная модель этих парамагнитных центров – димерные центры $Fe^{3+}-Cl^-$, Br^- , O^{2-} .

4. Обнаруженное изменение зарядового состояния примесных ионов меди в $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$ при отжиге в хлор- и бромсодержащей атмосфере.

5. Вероятные реализации моделей центров $Gd^{3+}-Si^{4+}$, обуславливающих расщепление ЭПР спектра одиночного иона Gd^{3+} в кристаллах $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$.

6. Вывод о типе фазового перехода в галлате лантана исходя из исследования температурного поведения ЭПР спектра. Полученные в рамках суперпозиционной модели параметры начального расщепления второго ранга для парамагнитных центров Gd^{3+} в двух фазах галлата лантана. Оценка адекватности двух вариантов аппроксимаций суперпозиционной модели для параметров второго ранга при описании начальных расщеплений для иона гадолиния в перовскитоподобных кристаллах.

Научная новизна работы:

- В рамках суперпозиционной модели оценены параметры начального расщепления b_{20} для ионов Gd^{3+} в тетраэдрических кластерах в $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$.
- В кристаллах $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ впервые обнаружены и изучены сигналы-сателлиты кубического центра Gd^{3+} , предложена модель центра, обуславливающего появление этих сигналов.

- В кристаллах германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с примесью Fe^{3+} , подвергшихся отжигу в присутствии галогенов (Cl, Br, F), обнаружено возникновение сигналов-сателлитов тригонального центра Fe^{3+} , впервые исследовано ориентационное и температурное поведение сигналов, определены параметры спинового гамильтониана, предложена структурная модель центров Fe^{3+} -Cl⁻, Br⁻, O²⁻.
- В германате свинца с примесью кремния $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_3\text{O}_{11}$ обнаружены и впервые исследованы парамагнитные центры Gd^{3+} -Si⁴⁺, проведено обсуждение возможных моделей.
- В рамках суперпозиционной модели проведена оценка параметров начального расщепления b_{20} для центров Gd^{3+} в двух фазах LaGaO_3 - LaMnO_3 (примесь диоксида марганца в шихте 0.5 mol.%). Трансформация моноклинных центров Gd^{3+} в тригональные при структурном фазовом переходе использована для оценки адекватности двух аппроксимаций суперпозиционной модели для параметров начального расщепления.

Практическая значимость

Интерес к изучению точечных парамагнитных дефектов в твердых телах обуславливается как возможностью практического использования таких дефектов в качестве исследовательских зондов, так и тем, что их наличие может оказывать влияние на свойства реальных кристаллов.

Полученные данные о парамагнитных центрах Gd^{3+} в твердых растворах со структурой флюорита $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ и $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$; в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Si}^{4+}$; центров Fe^{3+} в монокристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с железом, отоженных в хлор- бром- и фторсодержащей атмосферах; результаты ЭПР исследования структурного фазового перехода в галлате-манганите лантана LaGaO_3 - LaMnO_3 , а также внутренние параметры суперпозиционной модели могут быть использованы в справочниках, монографиях и учебных пособиях.

Результаты, полученные в работе, дополняют и расширяют существующие сведения о дефектной структуре исследованных материалов. Успешное применение варианта суперпозиционной модели Левина является аргументом в пользу её эффективности для парамагнитных центров гадолиния в перовскитоподобных соединениях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежного современного аттестованного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается использованием современного программного обеспечения, обоснованностью принятых допущений, согласованностью с экспериментальными данными, а также точностью математических методов решения, расчетов и выкладок.

Аппробация работы

Результаты, представленные в настоящей работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XI, XIV, XV International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and Its Application” (Kazan, 2007, 2011, 2012); IX, XI Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2008, 2010); XVI, XVII, XVIII, XIX Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2010, 2011, 2012, 2013); International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped with rare earth and transition metal ions (Irkutsk, 2007; Saint Petersburg,

2010; Kazan, 2013); International Conference devoted to centenary of S.A. Altshuler “Resonances in Condensed Matter” (Kazan, 2011).

Публикации и личный вклад автора

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 6 научных статей в рецензируемых журналах, а также 13 публикаций в трудах и тезисах конференций.

Представленные в настоящей диссертации результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Выбор направления исследований, формулировка задачи и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем, зав. лабораторией магнитного резонанса В.А. Важениным. Автор принимал непосредственное участие в проведении измерений, разработке и сборке оборудования, необходимого для осуществления экспериментов, обработке, анализе и обсуждении результатов, подготовке и оформлении публикаций и докладов для международных и российских конференций по теме диссертационной работы. Автором осуществлены расчеты и анализ параметров начального расщепления и структурных особенностей моделей парамагнитных центров в рамках суперпозиционной модели.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы составляет 120 страниц, включая 37 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели исследований, определены объекты исследования, показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Представлены сведения об апробации работы и личном вкладе автора, а также структуре и объеме диссертации.

Первая глава диссертации является обзорной, в ней изложены основные результаты и литературные данные исследований кристаллической и дефектной структуры флюоритоподобных фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M —Ca, Cd; R —Y, Gd), сегнетоэлектрического германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ и галлата лантана с примесью марганца $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$. Рассмотрены основные структурные и физические свойства исследуемых материалов, описаны наблюдаемые в ЭПР парамагнитные центры.

Вторая глава посвящена краткому описанию методики измерений и обработки экспериментальных данных. Приводится описание методов расчета спектра ЭПР, параметров спинового гамильтониана. Кратко описывается методика, используемая для расчета атомной структуры дефектных областей кристаллов (оболочечная модель в приближении парных потенциалов). Приводятся характеристики и особенности использованного оборудования.

Описывается используемая при анализе суперпозиционная модель для констант тонкой структуры основного состояния, позволяющая связать величины параметров начального расщепления для парамагнитного дефекта со структурой его окружения. Эта эмпирическая модель, предложенная Д. Ньюманом [1], подразумевает, что параметры спинового гамильтониана b_n^m можно выразить через линейную суперпозицию вкладов отдельных лигандов:

$$b_n^m = \sum_i \bar{b}_n(R_i) \cdot K_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (1)$$

$$\bar{b}_n(R_i) = \bar{b}_n(R_0) \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{t_n} \quad (2)$$

где R_i , θ_i , φ_i - сферические координаты лигандов, коэффициент $K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ - угловой структурный фактор, R_0 – сумма ионных радиусов лиганда и центрального иона. Суммирование в (1) осуществляется по ближайшему лигандному окружению парамагнитного иона. Эмпирические параметры модели t_n и $\bar{b}_n(R_0)$ зачастую демонстрируют постоянство лишь для парамагнитных центров в рядах изоструктурных кристаллов [1], однако (согласно [1]) этот формализм иногда используется для анализа экспериментальных параметров начального расщепления d- и f-ионов второго, четвертого ранга в материалах, не удовлетворяющих этому условию.

В работе [2] обоснована возможность использования суперпозиционного приближения для параметров тензора тонкой структуры второго ранга редкоземельных ионов в S-состоянии и предложена иная версия выражения (2)

$$\bar{b}_2(R_i) = \bar{b}_{2p}(R_0) / (R_0 / R_i)^3 + \bar{b}_{2s}(R_0) \cdot (R_0 / R_i)^{t_n} \quad (3)$$

где первый и второй члены отвечают за вклады электростатического поля точечного заряда лиганда и близкодействующего взаимодействия металл-лиганд соответственно, $\bar{b}_{2p}(R_0)$ и $\bar{b}_{2s}(R_0)$ - внутренние параметры модели, $t_n \approx 10$.

Третья глава описывает исследования дефектной структуры во флюоритоподобных твердых растворах $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ и $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$. Известно [3], что в результате легирования щелочно-земельных фторидов MF_2 , имеющих структуру флюорита, трехзарядными ионами R (R - ионы редкоземельных элементов, иттрия и скандия) с концентрацией, превышающей 0.1 мол. %, в кристалле происходит формирование наблюдаемых «редкоземельных» кластеров, включающих группировки междоузельных ионов фтора и когерентно сопрягающихся с

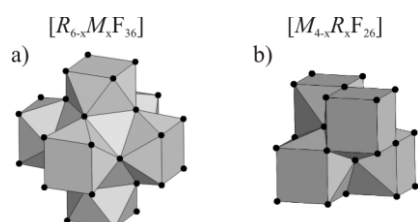


Рисунок 1. Типы кластеров:
а) октаэдрический,
б) тетраэдрический

вмещающей их решеткой. В $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наиболее известны две разновидности кластеров дефектов: *октаэдрические* и *тетраэдрические*, названные так по расположению ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в вершинах октаэдра и тетраэдра соответственно (рисунок 1). При этом возможно неполное замещение матричных катионов M , что также обеспечивает локальную компенсацию избыточного заряда кластера. Формирование

тетраэдрического или октаэдрического кластера в первом приближении зависит от соотношения ионных радиусов изоморфно замещающихся разновалентных катионов R^{3+} и M^{2+} . В случае соотношения $r(R^{3+})/r(M^{2+}) > 0.95$ наиболее вероятно образование тетраэдрических кластеров. Также на образование соответствующего типа кластера дефектов влияет степень ковалентности химической связи.

В работах [4-5] в $\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{F}_{2+x+y}$ ($x = 0.03$, $y \leq 0.001$) методом ЭПР были обнаружены (помимо уже известного кубического) тригональный (C_{3v}) и два моноклинных (C_s) парамагнитных центра Gd^{3+} . Параметры b_{20} спиновых

гамильтонианов вида [6] в системе координат $z \parallel C_3$, $y \parallel C_2$: $(C_{3v}) b_{20} = -200(6)\text{MHz}$; $(C_s-1) b_{20} = -345(4)\text{MHz}$; $(C_s-2) b_{20} = -600\text{MHz}$. Для малоинтенсивного моноклинного спектра (C_s-2) удалось оценить лишь величину b_{20} . Из низкотемпературных измерений был определен знак диагонального параметра b_{20} для интенсивного моноклинного спектра (C_s-1) . Близость оси псевдосимметрии тензора тонкой структуры второго ранга к оси C_3 кристалла, вероятнее всего, свидетельствует о том, что наблюдаемый моноклинный центр представляет собой результат искажения центра с симметрией C_{3v} , например, в результате компенсации заряда дефектом, расположенным вне оси C_3 , но в плоскости симметрии.

Из исследований методами рентгеноструктурного анализа известно, что в кристаллах CdF_2 с примесью 10 мольных % RF_3 ($R = \text{Sm-Lu, Y}$) образуются тетраэдрические редкоземельные (или иттриевые) кластеры. В результате с учетом ориентации плоскости симметрии моноклинных центров C_s : $\sigma \perp C_2$, и возможности неполного замещения катионов матрицы редкоземельными (или иттриевыми) ионами был сделан вывод, что обнаруженные центры обусловлены ионами Gd^{3+} в тетраэдрических кластерах типа $[\text{Y}_3\text{GdF}_{26}]^+$ (C_{3v}), $[\text{CdY}_2\text{GdF}_{26}]^0$ (C_s), $[\text{Cd}_2\text{YGdF}_{26}]^-$ (C_s). В круглых скобках приведены группы симметрии парамагнитного центра Gd^{3+} , верхние индексы указывают разность зарядов дефектного кластера и замещаемого им фрагмента решетки. Тригональный центр Gd^{3+} можно предположительно отнести к кластеру $[\text{Y}_3\text{GdF}_{26}]$.

Для оценки параметров начального расщепления второго ранга была использована суперпозиционная модель в аппроксимации работы [2]. Структура тетраэдрических кластеров во фториде кадмия, в которых локализованы ионы Gd^{3+} , была получена в результате минимизации энергии решетки с включенным в нее кластером. Расчет структуры проводился в оболочечной модели в приближении парных ионных взаимодействий. Это дает возможность учета поляризации лигандов, что важно в случае заряженных дефектов.

Так как ранние попытки подобных оценок в [5] с использованием внутренних параметров модели из работы [2] (учитывающие лишь неполяризованные ближайшие анионы) не позволили объяснить экспериментальные параметры начального расщепления, было решено найти новые эмпирические внутренние параметры модели. Для этого использовались экспериментальные данные о начальных расщеплениях хорошо исследованных тетрагональных и тригональных центров Gd^{3+} , возникающих во фторидах кальция, стронция, бария вследствие компенсации избыточного заряда ионом F^- в ближайшем или следующем междоузлиях. Структура этих центров была получена тем же методом, что и в случае с кластерами дефектов. Таким образом, уравнения, полученные с помощью формул (1), (3) при учете близкодействия и электростатического взаимодействия с ионами фтора из ближайшего окружения дефекта, а также вкладов остовов и оболочек катионов, следующих за ближайшими соседями, с полученными координатами удалось решить (методом наименьших квадратов) при следующих значениях внутренних параметров: $\bar{b}_{2p} = 13670\text{MHz}$, $\bar{b}_{2s} = 5670\text{MHz}$. Расчеты с этими параметрами констант b_{20} тонкой структуры ионов Gd^{3+} , локализованных в трех вариантах реализации тетраэдрических кластеров дают в результате: $[\text{CdY}_3\text{F}_{26}(C_{3v})] b_{20} = -1530\text{MHz}$; $[\text{GdY}_2\text{CdF}_{26}(C_s)] b_{20} = -1700\text{MHz}$; $[\text{GdYCd}_2\text{F}_{26}(C_s)] b_{20} = -1740\text{MHz}$. В предположении, что погрешности используемых моделей в первую очередь приводят к общему сдвигу вычисляемых параметров, оставляя тенденцию изменения по ряду кластеров, был сделан вывод, что

тригональный спектр Gd^{3+} можно соотнести с парамагнитным центром, локализованным в кластере $[Y_3GdF_{26}]$. Сопоставить моноклинные центры и оставшиеся два варианта кластеров из полученных оценок величин b_{20} однозначно очевидно невозможно. Однако, исходя из проведенных оценок в рамках суперпозиционной модели, в силу постоянства знаков расчетных параметров, экспериментальному параметру b_{20} слабоинтенсивного моноклинного центра (C_s-2) был присвоен знак минус.

В монокристаллах CaF_2 , содержащих 0.1 мольных % GdF_3 и 3 mol. % YF_3 , в окрестности сигналов кубического центра Gd^{3+} , обусловленного одиночными ионами гадолиния, нами было обнаружено наличие сигналов-сателлитов, демонстрирующих ориентационное поведение вблизи $B \parallel C_4$ (B – индукция магнитного поля) аналогичное поведению сигналов кубического центра. При таком соотношении концентраций катионов Gd^{3+} и Y^{3+} наиболее вероятно существование иттриевых кластеров с одним ионом Gd^{3+} или без него. Наличие интенсивных сигналов кубического центра и сигналов димерных тетрагональных центров $Gd^{3+}-F_i^-$ (F_i^- – междоузельный ион фтора) указывают на существование в кристалле областей с практически неискаженной флюоритовой структурой. Описать спектр набора сателлитов удалось спиновым гамильтонианом тетрагональной симметрии ($S=7/2$) вида [6] в системе координат кубического центра $z \parallel C_4$. Как видно из таблицы 1 основное отличие тетрагональных (квазикубических) центров от кубических заключается в наличии у них аксиального параметра b_{20} .

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана квазикубических (тетрагональных) и кубических центров Gd^{3+} в $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ (среднеквадратичное отклонение f и параметры b_{nm} приведены в МГц)

Параметр	Кубический центр (эксперимент [4])	Тетрагональный центр	
		Эксперимент	Расчет
g	1.991	1.991	
b_{20}	-	105(5)	59
b_{40}	-139.2	-146(2)	-126
b_{44}	-696	-692(10)	-638
b_{60}	-0.3	0(2)	
b_{64}	6	30(25)	
f	3.4	20	

Можно предположить, что найденные центры обусловлены одиночными ионами Gd^{3+} , находящимися вблизи октаэдрических редкоземельных кластеров или их ассоциаций, а из-за различия размеров замещаемого фрагмента структуры флюорита $[Ca_{14}F_{64}]$ и редкоземельных кластеров $\{Ca_8[Y_6F_{69}]\}$ ближайшее анионное окружение таких центров с большой вероятностью должно приобретать вид усеченной квадратной пирамиды. Согласно приведенным в [3] объемам обсуждаемых элементов кристаллической решетки линейные размеры квадратных граней указанной выше пирамиды возьмем равными ~ 0.276 nm для дальней от редкоземельного кластера грани (такая же, как и в «чистом» CaF_2) и ~ 0.280 nm для противоположной грани. Используя суперпозиционную модель начального расщепления Ньюмана с эмпирическими параметрами: $\bar{b}_2(R_0) = -600 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $t_2 = -1.2$, $\bar{b}_4(R_0) = 14.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $t_4 = 7.2$, были оценены величины параметров b_{20} , b_{40} и b_{44} спинового гамильтониана рассматриваемого гипотетического квазикубического центра (таблица 1). Учитывая приближенность суперпозиционной модели, хорошее

согласие расчетных и экспериментальных значений можно считать аргументом в пользу сделанного предположения о происхождении наблюдаемых центров.

Четвертая глава содержит описание исследований центров Gd^{3+} - Si^{4+} в кристаллах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$. Монокристаллы сегнетоэлектрического германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ содержат в своей структуре германий-кислородные тетраэдры и битетраэдры. В работах [7, 8] на основании результатов рентгеноструктурных исследований и измерений инфракрасных спектров сделан вывод, что в области концентраций кремния ($0 < x < 0.39$) ионы Si^{4+} замещают позиции германия в одиночных

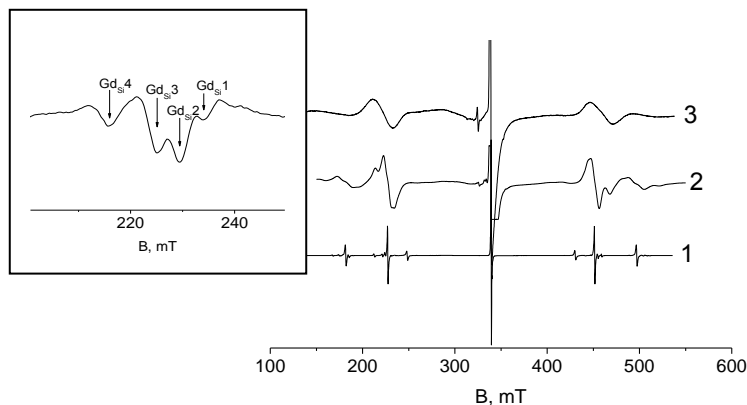


Рисунок 2. Спектр ЭПР центров Gd^{3+} при $B \parallel C_3$ (первая производная сигналов поглощения, $T=295$ K) в номинально чистом германате свинца 1, содержащем 15 at.% - 2 и 39 at.% Si - 3 (B – индукция магнитного поля).

Слева – вторая производная ЭПР-спектра Gd^{3+} в $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x=0.15$) при $B \parallel C_3$ и комнатной температуре в районе перехода $-1/2 \leftrightarrow -3/2$.

(обозначения [10]). ЭПР спектр Gd^{3+} в чистом германате свинца (центр 1 в таблице 2) состоит из семи разрешенных переходов (рисунок 2), наблюдается также сигнал от неконтролируемой примеси железа. Легирование кристаллов кремнием приводит к значительному уширению сигналов и расщеплению их (кроме центрального) на четыре слаборезрешенные компоненты (рисунок 2). ЭПР-сигналы при большей концентрации кремния $Pb_5(Ge_{0.61}Si_{0.39})_3O_{11}$ имеют уже едва заметную дублетную структуру.

Приблизительная симметричность наблюдаемого спектра при $B \parallel C_3$ позволяет соотнести переходы с четырьмя типами центров. Параметры спинового гамильтониана, описывающие ориентационное поведение сигналов четырех наблюдаемых центров Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} , Gd_{Si4} приведены в таблице 2. Из процедуры оптимизации были исключены недиагональные параметры спинового гамильтониана четвертого и шестого ранга в связи с существенными погрешностями в резонансных положениях из-за большой ширины и перекрытия сигналов. Величины b_{43} и b_{63} считались равными соответствующим параметрам центра 1 ($b_{43} = 200$ MHz, $b_{63} = 4$ MHz).

Параметры центра Gd_{Si4} свидетельствуют о его триклинной симметрии, и при уходе от ориентации $B \parallel C_3$ наблюдается расщепление сигналов. Спектры Gd_{Si1} - Gd_{Si3} приближенно описываются гамильтонианом тригональной симметрии ввиду малости недиагональных параметров.

тетраэдрах GeO_4 и одну из двух позиций Ge в битетраэдрах Ge_2O_7 , тогда как авторы [9] считают, что в этом диапазоне происходит замена ионов Ge^{4+} на Si^{4+} только в одиночных тетраэдрах.

Нами исследовались образцы монокристаллов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$, с примесью 15 и 39 моль. % кремния в шихте, выращенные методом Чохральского. В качестве парамагнитного зонда использовался ион Gd^{3+} ($S=7/2$), ($\approx 0.01\%$ гадолиния в шихте), замещающий ион свинца в тригональной позиции Pb4

Таблица 2. Параметры спинного гамильтониана Gd^{3+} в чистом и легированном кремнии ($x = 0.15$) германате свинца, определенные из анализа ориентационного поведения резонансных положений, $T = 295\text{ K}$, F – среднеквадратичное отклонение, и параметры даны в МГц)

Параметры	Центр 1	Gd _{Si} 1	Gd _{Si} 2	Gd _{Si} 3	Gd _{Si} 4
b_{20}	813	719	785	848	1001
b_{21}	-	-	-	-	-542
b_{22}	-	94	41	-17	-116
c_{21}	-	-	-	-	-353
c_{22}	-	-	-	-	15
b_{40}	-119	-124	-121	-118	-116
b_{60}	4	5.4	4	4.5	5.8
F	-	36	24	26	64

Логично предполагать, что индивидуальные центры $Gd_{Si}1 \div Gd_{Si}4$ обусловлены ионами Gd^{3+} , имеющими ион кремния в различных близких позициях Ge или не имеющими такового, а присутствие Si^{4+} в более далеких позициях германия обуславливает лишь уширение ЭПР линий. Согласно [10] ближайшие ионы германия расположены в позициях с координатами, приведенными в таблице 3. В параэлектрической фазе в группе симметрии $Pb4$ появляется плоскость симметрии C_{3h} в связи с этим парамагнитные центры с Si^{4+} в позициях сфер I, II, III (таблица 3) становятся попарно эквивалентными. Измерение температурного поведения спектра до перехода в парафазу показало отсутствие слияния каких либо центров из четырех наблюдаемых; этот факт говорит о том, что и в сегнетофазе центры $Gd^{3+}-Si^{4+}$ в квазизеркальных позициях детектируются как эквивалентные.

Таблица 3. Сферические координаты ионов германия относительно позиции Pb4 [10] ($z||C_3$) в сегнетоэлектрической фазе ($T=300K$).

Положение иона	Ge2	Ge3	Ge1	Ge1	Ge2	Ge3
$R, \text{\AA}$	3.4	3.5	6.17	6.3	7.3	7.35
$\theta, ^\circ$	62	117	149	31	77	103
сфера	I		II		III	
	Битетраэдр		Тетраэдр		Битетраэдр	

Для центров $Gd_{Si}1 \div Gd_{Si}3$ в сегнетоэлектрической фазе наблюдается линейная зависимость величины, характеризующей протяженность спектра $\Delta b_{20}-6\Delta b_{40}+7\Delta b_{60}$, где Δb_{n0} – части b_{n0} , обусловленные спонтанной поляризацией. Подобная (линейная) зависимость характерна для парамагнитных центров с плоскостью σ_h , реализующихся в случае отсутствия близкого дефекта или его локализации в плоскости отражения, поскольку при структурном фазовом переходе для них $\Delta b_{n0} \sim P^2 \sim \Delta T$. Для центров $Gd_{Si}4$ величина, характеризующая протяженность спектра имеет существенно нелинейный характер температурной зависимости, что скорее всего связано с наличием вклада линейного по поляризации.

Нелинейная температурная зависимость, заметные величины недиагональных параметров b_{nm} , большая разность $b_{20}(Gd_{Si}4)-b_{20}(1)$ говорят в пользу того, что центр $Gd_{Si}4$ обусловлен наличием в окружении Gd^{3+} близко расположенного иона кремния ($\approx 3.5\text{\AA}$). Аргументом в защиту этого утверждения так же являются оценки в рамках суперпозиционной модели для параметров тонкой структуры изменения величины параметра b_{20} при учете деформации ближайшего окружения парамагнитного центра Gd^{3+} из-за замещения ионов в позициях Ge, расположенных в битетраэдрах сферы I. На основании величины b_{20} центр типа $Gd_{Si}2$ (таблица 2) следует отнести к ионам Gd^{3+} не имеющим ионов кремния в позициях, приведенных в таблице 3. Центры $Gd_{Si}1, Gd_{Si}3$ можно отнести к спектрам Gd^{3+} , возмущенным наличием кремния во

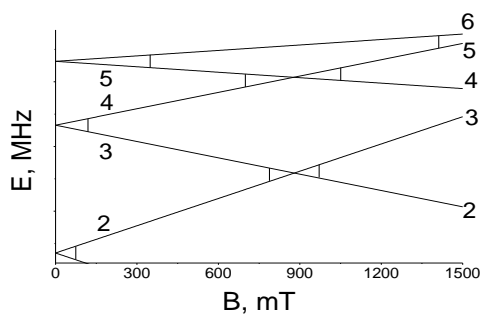


Рисунок 3. Уровни энергии 1-6 тригонального центра Fe^{3+} при $V||C_3$. Вертикальные линии – положения переходов, использованных для определения параметров, частота 9400 МГц

выводу о возможности замещения ионов германия кремнием как в тетраэдрах так и в битетраэдрах структуры германата свинца. Всё это является аргументом в поддержку утверждения авторов [7-8].

Пятая глава посвящена исследованию парамагнитных центров Fe^{3+} в сегнетоэлектрическом германате свинца. Тригональный центр Fe^{3+} ($S=5/2$) в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ исследован в [11], сделан вывод о локализации центра в позиции Pb7 [10] и нелокальном характере компенсации избыточного заряда. Образцы монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, выращенные методом Чохральского из шихты, полученной в процессе твердофазного синтеза, легированы железом с концентрацией 0.01-0.2 mol.%.

Измеренные нами полярные угловые зависимости резонансных положений двух разрешенных и пяти запрещенных при $V||C_3$ переходов тригонального центра Fe^{3+} (рисунок 3) позволили определить параметры спинового гамильтониана (таблица 4), описывающие спектр при 170 К.

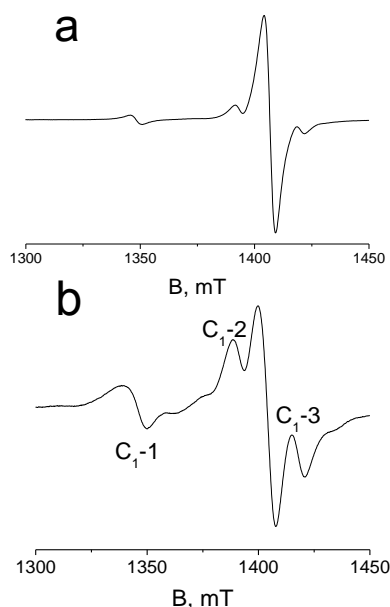


Рисунок 4. ЭПР спектр района перехода 5-6 (см. рис. 1, 2) отдельного иона Fe^{3+} при $V||C_3$ и комнатной температуре. а – до отжига, частота 9829МГц, б – после отжига, частота 9864 МГц.

второй и третьей германиевой сферах. Различие знаков величины ($b_{20}(\text{Gd}_{\text{Si}1}) - b_{20}(\text{Gd}_{\text{Si}2})$) для этих центров объясняется тем, что влияние дефекта на величину параметра b_{20} при $\theta=54.7^\circ$ меняет знак. Такая интерпретация наблюдаемого спектра ЭПР допускает занятие кремнием германиевых узлов как в кремний-кислородных тетраэдрах, так и в битетраэдрах.

Оценивая вероятности того, что атомами кремния заняты одна, две или более различных позиций (формула Бернулли) и сравнивая полученные оценки относительных интенсивностей ЭПР-сигналов центров Gd_{Si} с полученными из эксперимента (в результате симуляции вида спектра), можно прийти к

Исследование ориентационной зависимости тригонального центра показало, что высокополевой переход 5-6 сопровождается слабыми сигналами-спутниками, которые расщепляются при уходе от ориентации $V||C_3$ в монокристалле на три компоненты. В произвольной ориентации похожие спутники присутствуют и в окрестности запрещенных при $V||C_3$ переходов. Указанные сигналы-спутники, несомненно, представляют собой переходы локально компенсированных центров Fe^{3+} с симметрией C_1 . В тригональных кристаллах содержится три структурно эквивалентных центра с симметрией C_1 , которые переходят друг в друга при повороте вокруг оси C_3 на угол 120° .

Отжиг образцов в присутствии ZnCl_2 , увеличивающий концентрацию в кристалле ионов хлора, приводит к существенному росту

интенсивности спутников (рисунок 4b); самые интенсивные обозначены C_1-1 , C_1-2 , C_1-3 . Эти сигналы, скорее всего, обусловлены переходами триклинных димерных комплексов $Fe^{3+}-Cl^-$, аналогичных кластерам $Gd^{3+}-Cl^-$, обнаруженным в [12], где было показано, что ионы хлора располагаются в ближайших к гадолинию каналах структуры германата свинца [10], проходящих вдоль оси C_3 , и формируемых треугольниками ионов свинца. Более далекие компенсаторы приводят лишь к уширению наблюдаемых сигналов. Наличие сигналов центров $Fe^{3+}-Cl^-$ и $Gd^{3+}-Cl^-$ в неотожженных образцах объясняется наличием в используемой для выращивания кристаллов шихте неконтролируемой примеси хлоридов.

Таблица 4. Параметры спинового гамильтониана триклинных комплексов $Fe^{3+}-Cl^-$ в германате свинца, $T=170K$, среднеквадратичное отклонение S и параметры даны в МГц, Δb_{20} - разность параметров b_{20} триклинного и тригонального центров.

	тригональный	$C(Cl)-1$	$C(Cl)-2$	$C(Cl)-3$
b_{20}	-25320(11)	-24233(11)	-25142(15)	-25342(13)
b_{21}		-680(100)	210(100)	-500(100)
b_{22}		416(18)	1025(12)	1072(13)
c_{21}		-20(100)	-200(100)	30(100)
c_{22}		15(18)	-1053(12)	-21(13)
S	63	68	69	75
Δb_{20}		1087	178	-22

Ориентационное поведение спутников переходов тригонального центра Fe^{3+} исследовалось в плоскостях **XY**, **ZX** и **ZY** на отоженных в хлорной атмосфере образцах. Система координат **Z**|| C_3 , ось **X** ортогональна грани элементарной ячейки или боковой грани кристалла, имеющего форму шестигранной призмы. Для оценки параметров спиновых гамильтонианов триклинных центров необходимо отнесение наблюдаемых сигналов к переходам девяти обнаруженных центров, поскольку каждый из димеров C_1-1 (2, 3) представлен тремя различно ориентированными парамагнитными кластерами. Главным образом эту проблему помогли решить

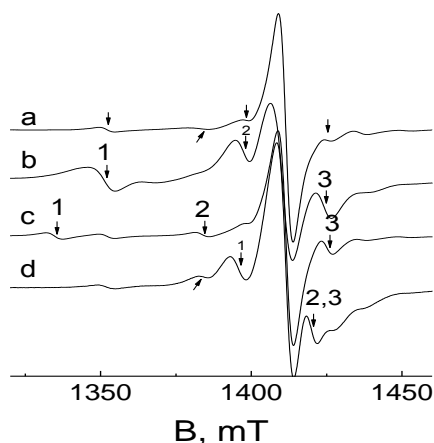


Рисунок 5. ЭПР спектр района высокополевого перехода $5 \leftrightarrow 6$ нелокальнокомпенсированного иона Fe^{3+} (0.2 мол. %) при $B||C_3$ и комнатной температуре. а – исходный образец, b – после отжига с $ZnCl_2$, c - после отжига в бромсодержащей атмосфере, d – после отжига с тефлоном. Номера сигналов соответствуют номерам комплексов в табл. 1-3.

результаты измерений азимутальной угловой зависимости переходов 3-4 при $B \perp C_3$. Амплитуда и фаза азимутальных зависимостей в первую очередь определяется величиной параметров b_{22} , c_{22} . Окончательные значения параметров трех триклинных центров при $g_{||} = g_{\perp} = 2$, полученные минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных частот, приведены в таблице 4.

Исследование образцов германата свинца с железом, но отоженных в бром- и фторсодержащей атмосфере, также показало появление новых триклинных комплексов (рисунок 5) В кристаллах отоженных в атмосфере содержащей бром, около интенсивного сигнала тригонального центра появляются новые спутники (см. спектр на рисунке 5). Эти сигналы-спутники, как и

сигналы комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$, при уходе от ориентации $\mathbf{B}||\text{C}_3$ расщепляются на три компоненты. Логично считать их переходами трех димерных триклинных центров $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$, ионы брома которых располагаются в каналах, а парамагнитный ион локализован в позиции Pb7. Величины аксиальных параметров начального расщепления второго ранга этих комплексов и их отличие от b_{20} тригонального центра приведены в табл. 5. Большие в сравнении с центрами $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$ значения Δb_{20} объясняются заметным увеличением эффективного ионного радиуса зарядокомпенсирующего иона галогена.

Таблица 5. Диагональные параметры спинного гамильтониана триклинных центров $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$ в германате свинца, $T = 300\text{K}$, все параметры в МГц.

	тригональный	C(Br)-1	C(Br)-2	C(Br)-3
b_{20}	-24670(20)	-23560	-24240	-24805
Δb_{20}		1110	430	-135

После отжига образцов в присутствии тефлона в окрестности перехода тригонального центра Fe^{3+} также возникают несколько интенсивных сигналов (спектр d на рис. 5)

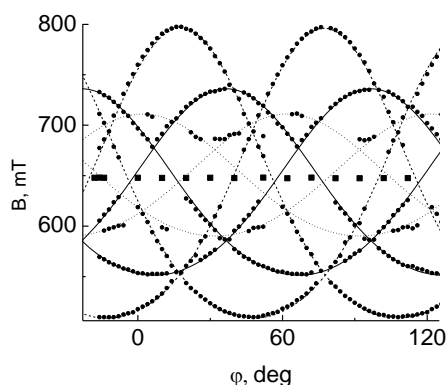


Рисунок 6. Азимутальная угловая зависимость ($\mathbf{B} \perp \text{C}_3$, 170K) положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ триклинных комплексов Fe^{3+} , после отжига с тефлоном, на частоте 9447МГц. ● – эксперимент; сплошные кривые – расчет для C(O)-1, штриховые – для C(O)-2, пунктир - для C(O)-3, ■ - положения интенсивного сигнала

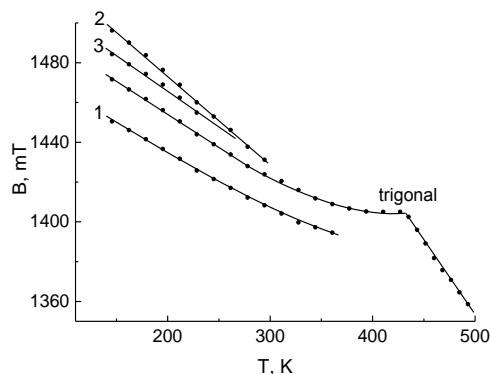


Рисунок 7. Температурная зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра Fe^{3+} и спутников (1-3), возникших после отжига образца с тефлоном. $\mathbf{B}||\text{C}_3$, частота 9450МГц.

Положения двух из них, находящихся по магнитному полю выше сигнала тригонального центра, как показывают температурные измерения, при комнатной температуре практически совпадают (рисунок 7).

Были исследованы спектры трех интенсивных комплексов, переходы которых на рисунке 5 отмечены на кривой d вертикальными стрелками. Фрагмент азимутальной угловой зависимости, приведенный на рисунке 6, свидетельствует о триклинной симметрии этих центров. В таблице 6 приведены результаты оптимизации параметров тонкой структуры второго ранга в используемом спинном гамильтониане путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных частот ЭПР переходов от экспериментальных. Большие величины среднеквадратичного отклонения и погрешностей параметров b_{21} и c_{21} относящихся к комплексам C(O)-3 обусловлены тем фактом, что в значительной части ориентаций сигналы этого комплекса перекрыты интенсивными переходами тригонального или других триклинных центров (рисунок 6).

Авторы [13] в результате рентгенографических и спектроскопических исследований кристаллов германата свинца, выращенных с примесью фтора, пришли к выводу, что ионы F^- замещают ионы O^{2-} с

образованием необходимого количества дефектов по свинцу. В случае легирования образцов фтором из газовой фазы замещающие ионы кислорода вероятнее всего будут попадать в каналы структуры и частично ассоциироваться с трехзарядными ионами железа.

Таблица 6. Параметры спинового гамильтониана триклинных комплексов Fe^{3+} в германате свинца, отожженном во фторсодержащей атмосфере, $T = 170\text{K}$, среднеквадратичное отклонение S и параметры в МГц, n – число экспериментальных полей учтенных в процедуре оптимизации. Δb_{20} – разность b_{20} триклинного и тригонального центров.

	C(O)-1	C(O)-2	C(O)-3
b_{20}	-24983(20)	-25613(20)	-25460(20)
Δb_{20}	337	-293	-140
b_{21}	-210 (250)	-40(300)	-200(900)
b_{22}	-1534(12)	2013(15)	1021(15)
c_{21}	400(200)	-1140(240)	150(650)
c_{22}	-364(15)	1389(12)	67(20)
n	101	113	52
S	70	90	98

Действительно, в результате исследований германата свинца отжигавшегося во фторсодержащей атмосфере в [14] были обнаружены димерные комплексы $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$, отнесенные к димерным центрам с ионами фтора в позиции одного из ближайших ионов O^{2-} . В то же время в работе [15] в тех же кристаллах исследованы комплексы $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$, ионы кислорода которых локализованы в междоузлиях каналов. При этом нет оснований предполагать, что присутствие в германате свинца ионов Fe^{3+} или Gd^{3+} будет заметно влиять на характер дефектообразования при галогенном легировании. Ещё одним аргументом в пользу того, что отжиг кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ приводит к появлению иных дефектов, нежели отжиг в атмосфере, содержащей хлор и бром, является реакция на отжики ЭПР-спектра ионов меди Cu^{2+} , присутствие которых в образцах обусловлено загрязнением используемого при синтезе оксида свинца. Отжиг кристалла с хлоридом цинка или бромидом цезия приводит к появлению или

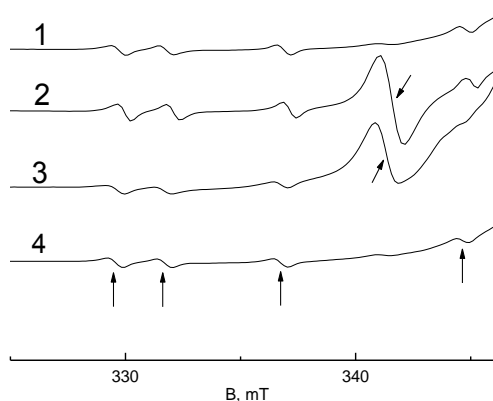


Рисунок 8. Участок ЭПР-спектра с сигналами Mn^{2+} (вертикальные стрелки) и Cu^{2+} (наклонные стрелки), на низкополевым крыле перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра Fe^{3+} , 1- исходный образец, 2 – отжиг в бромсодержащей атмосфере, 3- после отжига с ZnCl_2 , 4-после отжига с тефлоном, $\text{B}||\text{C}_3$, $T=295\text{K}$

сильному росту интенсивности сигнала Cu^{2+} , тогда как отжиг с политетрафторэтиленом (тефлоном) на ней не сказывается (рисунок 8).

Основываясь на этом, можно прийти к выводу, что триклинные комплексы C(O)-1, C(O)-2, C(O)-3, появляющиеся после отжига кристаллов германата свинца во фторсодержащей атмосфере, являются димерами $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$, ионы кислорода которых располагаются в междоузельных каналах структуры германата свинца, а ион Fe^{3+} локализован в позиции Pb7. Последнее утверждение основано на близости диагональных параметров тонкой структуры тригонального и триклинных центров

Таким образом, все триклинные комплексы ($\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$),

появляющиеся при галогенном легировании, представляют собой ионы Fe^{3+} в тригональной позиции свинца и ассоциированные с ним анионы, локализованные в междоузельном канале структуры германата свинца [10]. Можно заметить, что именно эти анионы располагаются на месте междоузельных пустот структуры германата свинца в родственных соединениях – апатитах и назонитах.

Анализ температурного поведения триклинных спектров и оценки влияния междоузельных дефектов на величины параметров спинового гамильтониана в рамках суперпозиционной модели дают основания для обсуждения локализации анионов в междоузельном канале, однако полученные результаты не согласуются друг с другом. Скорее всего, это связано с некорректным учетом релаксации решетки за счет как парамагнитного иона железа, так и обсуждаемых зарядокомпенсирующих междоузельных дефектов.

В шестой главе описано исследование температурного поведения ЭПР спектров ионов Gd^{3+} и Mn^{4+} в окрестности структурного фазового перехода в кристаллах галлата-манганита лантана $\text{LaMnO}_3\text{-LaGaO}_3$, выращенных методом Чохральского в слабо окислительной атмосфере. Концентрация диоксида марганца в шихте 0.5 и 5.0 мольных %. Чистота используемых химикатов не хуже 99.99%. В исследованных образцах присутствуют неконтролируемая примесь ионов Gd^{3+} , замещающих La^{3+} , а также обнаружены центры Mn^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , локализованные в позиции Ga^{3+} . Группа симметрии центра Gd^{3+} меняется от m (C_s) до 32 (D_3).

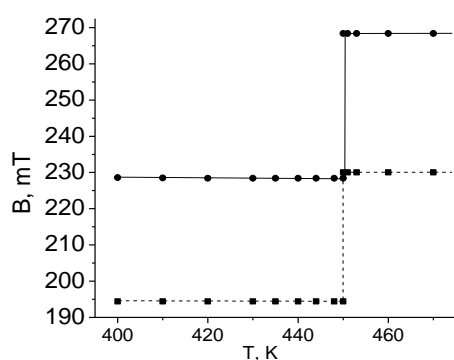


Рисунок 9. Температурное поведение положений переходов 5-6 (сплошная линия) и 6-7 (штриховая) иона Gd^{3+} в окрестности фазового перехода.

В монокристаллах галлата лантана LaGaO_3 при 420-430K существует структурный фазовый переход $P_{\text{bnm}}(D_{2h}^{16}) \leftrightarrow R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ между фазами, имеющими структуру искаженного перовскита. Исследование температурной трансформации ЭПР-спектра исследуемых образцов галлата лантана с примесью марганца в окрестности структурного перехода (приблизительно 450K согласно проведенным измерениям) при нагревании и охлаждении показало радикальное скачкообразное изменение ЭПР-сигналов Gd^{3+} в сочетании с наличием температурного гистерезиса и сосуществованием фаз, что убедительно свидетельствует о структурном переходе первого рода. При этом постоянство

резонансных положений переходов в обеих фазах за исключением точки структурного превращения (рисунок 9) свидетельствует о слабой зависимости параметров тонкой структуры от температуры.

Трансформация центров Gd^{3+} при структурном превращении из моноклинных в тригональные позволяет использовать галлат лантана в качестве модельного объекта для сравнения эффективности и адекватности аппроксимаций (2) и (3) суперпозиционного приближения.

Значения параметров тонкой структуры второго ранга для центров Gd^{3+} в низкотемпературной фазе галлата лантана в системе координат $x \parallel a, y \parallel c, z \parallel b$ (a, b, c – оси в группе $P_{\text{bnm}}(D_{2h}^{16})$): $b_{20} = -2280 \text{ MHz}$, $b_{21} = 4278 \text{ MHz}$, $b_{22} = -91 \text{ MHz}$ ($T = 300 \text{ K}$). Используя координаты 12-кратного кислородного окружения иона лантана, следующие из структурных данных [17], с помощью соотношений (1), (3) были

получены выражения для соответствующих параметров: $b_{20} = -0.058 \bar{b}_{2p} - 0.19 \bar{b}_{2s}$, $b_{21} = 0.262 \bar{b}_{2p} + 0.8 \bar{b}_{2s}$, $b_{22} = 0.296 \bar{b}_{2p} + 0.525 \bar{b}_{2s}$ ($R_0 = 234$ пм).

Приравнивание этих выражений к экспериментальным значениям b_{2n} дает избыточную систему уравнений для двух внутренних параметров модели. Решая эту систему методом наименьших квадратов, наилучшее согласие ($b_{20} = -1169$ МГц, $b_{21} = 4561$ МГц, $b_{22} = -123$ МГц, среднеквадратичное отклонение $S = 816$ МГц) с экспериментальными значениями получаем при величинах внутренних параметров приведенных в таблице 7: $\bar{b}_{2p} = -25000$ МГц и $\bar{b}_{2s} = 13850$ МГц.

Таблица 7. Внутренние параметры $\bar{b}_{2p}(R_0)$, $\bar{b}_{2s}(R_0)$, среднеквадратичные отклонения S и предсказываемые для центров Gd^{3+} ромбоэдрической фазы значения b_{20} ($z \parallel C_3$), аппроксимация (3). (Все величины в МГц).

$\bar{b}_{2p}(R_0)$	$\bar{b}_{2s}(R_0)$	S	b_{20}	структура окружения
-25000	13850	816	-1190	[17]
-25110	12000	750	-1260	[17] + релаксация
-12905 [2]	6897 [2]	-	-1050	[17] + релаксация
-	-	-	-3544	эксперимент [16]

Из-за существенного отличия радиусов примесного и замещаемого ионов (в 9-кратном окружении ($R(Gd^{3+}) = 110.7$ пм, $R(Ln^{3+}) = 121.6$ пм) логично предположить существование, наряду с другими искажениями, полносимметричной деформации окружения парамагнитного дефекта. Для учета этой деформации следуя подходу [18] для величины R_i можно ввести выражение:

$$\bar{R}_i = R_i - \Delta R, \text{ где } \Delta R = 1/2\{R(Ln^{3+}) - R(Gd^{3+})\}. \quad (4)$$

Результаты расчетов величин внутренних параметров, значения S и расчетных констант b_{20} для высокотемпературной фазы галлата лантана с учтенными с помощью (4) изменениями в координатах ближайшего окружения парамагнитного центра, приведены в таблице 7. Следует также отметить, что автор работы [2] для центров Gd^{3+} в кислородном окружении и $R_0 = 234$ пм приводит значения \bar{b}_{2p} и \bar{b}_{2s} , которые по порядку величины и знакам согласуются с полученными нами, а их применение для расчетов в высокотемпературной фазе $LaGaO_3$ приводит к разумным (по порядку величины и знаку) значениям параметра b_{20} (таблица 7).

Результаты, полученные для варианта (2) суперпозиционного приближения Ньюмана с учетом деформации лигандного окружения отражены в таблице 8, где также приведены величины внутренних параметров для центров Gd^{3+} в оксидах из [1].

В орторомбической фазе при решении системы уравнений получены два набора решений для значений внутренних параметров $\bar{b}_2(R_0)$ и t_2 , демонстрирующие практически одинаковое значение среднеквадратичного отклонения S , в связи с чем, возникает вопрос выбора физически оправданного решения. Помимо этого можно заметить, что значения S превышают величины среднеквадратичных отклонений из таблицы 7, что свидетельствует о больших погрешностях в значениях внутренних параметров.

Таблица 8. Внутренние параметры $\bar{b}_2(R_0)$ и t_2 , среднеквадратичные отклонения S и предсказываемые для центров Gd^{3+} ромбоэдрической фазы $LaGaO_3$ значения b_{20} ($z \parallel C_3$) в аппроксимации Ньюмана (2) ($\bar{b}_2(R_0)$, S и b_{20} приведены в МГц.)

$\bar{b}_2(R_0)$	t_2	S	b_{20}	Источник
3590	7.7	2010	-1670	1 вариант, настоящая работа
-2540	-1	1710	340	2 вариант, настоящая работа
-6000	0.4	-	-	CaO [1]
-6000	0.8	-	-	SrO [1]
-3000	1	-	-	YVO ₄ [1]

Как видно, внутренние параметры одного из вариантов, с учетом указанных погрешностей, можно считать близкими к величинам, полученным авторами [1] для центров в CaO, SrO и YVO₄, но использование этих параметров в ромбоэдрической фазе дает для b_{20} весьма далекое от эксперимента значение (таблица 8). Другой вариант предсказывает для центра Gd^{3+} в высокотемпературной фазе значение величины b_{20} по знаку и порядку согласующееся с экспериментальным, но при этом внутренние параметры значительно отличаются от характерных для Gd^{3+} в оксидных кристаллах [1].

Полученные внутренние параметры были использованы для оценок начальных расщеплений центров Gd^{3+} в перовскитоподобных соединениях BaTiO₃ ($P4mm(C_{4v}^h)$), ион Gd^{3+} занимает позицию иона бария C_{4v}) и LaAlO₃ ($R\bar{3}c(D_{3d}^6)$), ион Gd^{3+} в позиции лантана D_3). Экспериментальные величины параметров b_{20} приведены в [19-20]. Результаты этих предсказаний, учитывающих полносимметричную релаксацию окружения и экспериментальные значения приведены в таблице 9.

Таблица 9. Расчетные и экспериментальные значения параметров начальных расщеплений центров Gd^{3+} , ΔR – величина радиальной релаксации окружения.

кристалл	Аппроксимация	ΔR , pm	b_{20} , MHz расчет	b_{20} , MHz эксперимент
BaTiO ₃	Levin	10	-630	-878 [19]
	Newman, 1 вариант		-15	
	Newman, 2 вариант		-240	
LaAlO ₃	Levin	5	-480	1113 [20]
	Newman, 1 вариант		-410	
	Newman, 2 вариант		70	

Видно, что для BaTiO₃ согласие предсказаний двух вариантов аппроксимации Ньюмана (2) с опытом хуже, чем в модели с использованием (3). Расчеты b_{20} для LaAlO₃: Gd^{3+} во всех случаях дают существенно отличные от эксперимента результаты.

Вслед за авторами работы [18], попытаемся учесть релаксацию в LaAlO₃ и LaGaO₃ угловых координат ближайшего окружения центра гадолиния. 12-кратное окружение La^{3+} в этих соединениях состоит из шестиугольника ионов с $\theta_1 \approx 90^\circ$ и двух кислородных треугольников с $\theta_2 \approx 35^\circ$ и $\theta_3 \approx (180 - \theta_2)^\circ$ (θ – полярный угол) и образует

позицию с локальной симметрией D_3 . Оставаясь в указанной точечной группе, можно варьировать лишь параметр θ_2 - угол между C_3 и осью связи «гадолиний - ион в кислородном треугольнике». Оказалось, что в рамках аппроксимации (3) [2] путем небольших ($\approx 1^\circ$) угловых искажений можно получить идеальное согласие с экспериментом (таблица 10). В случае вариантов модели Ньюмена (2) аналогичного результата удастся достичь, предполагая на порядок большие и скорее всего нереалистичные искажения.

Конечно, оценки в аппроксимации (3) [2], по-видимому, преждевременно считать надежной информацией о характере и величине искажений кристаллического окружения при замещении иона. Приведенные в таблице 10 величины могут быть и результатом погрешностей во внутренних параметрах модели. Тем не менее, можно утверждать, что версия суперпозиционной модели Левина (3) [2] лучше, чем Ньюмана (2), описывает начальные расщепления иона гадолиния в перовскитоподобных кристаллах.

Таблица 10. Величины релаксации угловых координат лигандного окружения центров Gd^{3+} , необходимой для согласия с экспериментом.

кристалл	Аппроксимация	$\Delta\theta_2$, degree
LaAlO ₃	Levin	0.8
	Newman, 1 вариант	-7
	Newman, 2 вариант	2
LaGaO ₃	Levin	-1.2
	Newman, 1 вариант	11
	Newman, 2 вариант	-10

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. В кристаллах $Y_xGd_yCd_{1-x-y}F_{2+x+y}$ ($x = 0.03$, $y \leq 0.001$) произведено моделирование в рамках эмпирической суперпозиционной модели для параметров начального расщепления центров Gd^{3+} в трех типах тетраэдрических кластеров с использованием внутренних параметров, полученных из данных о структуре локально компенсированных центров Gd^{3+} во фторидах стронция, кальция, бария. Произведена оценка величин параметров спинового гамильтониана, на основании чего кластер $[Y_3GdF_{26}]$ отнесен к тригональному центру Gd^{3+} , а параметру b_{20} слабоинтенсивного моноклинного центра присвоен отрицательный знак.
2. В кристаллах фторида кальция с примесью трифторидов иттрия и гадолиния обнаружен и исследован тетрагональный спектр гадолиния. В результате анализа полученных параметров спинового гамильтониана предложена модель центров гадолиния, локализованных на границах «редкоземельных» октакубических кластеров или их скоплений.
3. При исследовании ЭПР спектров кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$ с примесью ионов гадолиния обнаружено расщепление сигналов одиночного парамагнитного центра Gd^{3+} на четыре компоненты, что связано с появлением ионов кремния Si^{4+} в близких к позиции иона Gd^{3+} германиевых сферах. В результате исследования ориентационного поведения сигналов определены параметры спинового гамильтониана наблюдаемых парамагнитных центров. В рамках суперпозиционной модели проведена оценка влияния замены ионов германия ионами Si^{4+} в разных позициях на значения параметров начального расщепления

второго ранга. Из интерпретации ЭПР спектров получены аргументы в поддержку утверждения о замещении ионов германия ионами кремния в тетраэдрах и битетраэдрах структуры германата свинца.

4. В результате исследования кристаллов германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с примесью железа, подвергшихся отжигу в присутствии галогенов Cl , Br , F , обнаружено возникновение сигналов-сателлитов у тригонального центра Fe^{3+} . Исследованные ориентационные зависимости при $T = 170 \text{ K}$ позволили установить триклинный характер локальной симметрии центров. Определены параметры спинового гамильтониана, описывающие исследованное поведение парамагнитных центров. На этом основании предложена модель димерных локально-компенсированных центров $\text{Fe}^{3+}\text{-X}$ ($\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{O}^{2-}$) с междоузельным ионом-компенсатором, локализованным в канале структуры германата свинца.

5. Обнаружен рост интенсивности сигналов парамагнитного центра Cu^{2+} в результате отжига кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с примесью Fe^{3+} в хлорной и бромной атмосферах, что объясняется изменением зарядового состояния у изначально немагнитных примесных ионов меди.

6. Исследование температурного поведения ЭПР спектров центров гадолиния в области структурного перехода слабелегированного марганцем галлата лантана (примесь диоксида марганца в шихте 0.5 mol.%) позволило уточнить род фазового превращения. Анализ параметров спинового гамильтониана при трансформации центров Gd^{3+} в результате структурного перехода показал эффективность аппроксимации суперпозиционного приближения Левина для расчета параметров начального расщепления.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов.

- A1. Фокин В.А. Структурный переход в галлате лантана и трансформация тонкой структуры ЭПР примесного Gd^{3+} -центра / В.А. Важенин, В.Б. Гусева, А.В. Фокин, А.П. Потапов, М.Ю. Артемов // ФТТ. - 2011. - Т.53. №4. - С. 721-726.
- A2. Фокин В.А. ЭПР ионов Gd^{3+} в твердых растворах на основе сегнетоэлектрического германата свинца / В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артемов, В.Б. Гусева, А.В. Фокин // ФТТ. - 2011. - Т.53. №11. - С. 2190-2194.
- A3. Фокин В.А. Тригональные и триклинные парамагнитные центры Fe^{3+} в сегнетоэлектрическом $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / А.В. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов // ФТТ.- 2012. - Т.54, №12. - С. 2129-2133.
- A4. Фокин В.А. Парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов // ФТТ. - 2013. - Т.55, №6.- С. 1126-1131.
- A5. Фокин В.А. Димерные парамагнитные центры в кристаллах германата свинца легированных ионами железа и галогенов (Cl^- , Br^- , F^-) / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов // ФТТ. - 2013. – Т.55, №11. - С. 2196-2201.

Другие публикации

- A6. Fokin A.V. Models of Paramagnetic Centers Gd^{3+} in Tetrahedral Yttrium Clusters in Cadmium Fluoride / Fokin A.V., Guseva V.B., Artyomov M.Yu. // Magnetic Resonance in Solids – 2008. – Vol.10, №1.- P.1-5.
- A7. Fokin A.V. Superpositional analysis of the models of paramagnetic centers in tetrahedral Y, Gd –clusters of cadmium fluoride / Vazhenin V.A., Chernyshev V.A., Guseva V.B., Fokin A.V. et al. // XIII International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped by earth and transition metal ions. Irkutsk, July 9-11, 2007. – Irkutsk, 2007. – P.139.
- A8. Fokin A.V. Models of Paramagnetic Centers Gd^{3+} in Tetrahedral Yttrium Clusters in Cadmium Fluoride / Fokin A.V., Guseva V.B., Artyomov M.Yu // XI International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its application”, Kazan, September 23-28, 2007. – Kazan, 2007. - P.116-119.
- A9. Фокин А.В. Модели парамагнитных центров Gd^{3+} в тетраэдрических иттриевых кластерах фторида кадмия / Фокин А.В., Гусева В.Б., Артемов М.Ю. // Сб. тезисов IX молодеж. школы-семинара «Проблемы физики конденсированного состояния вещества», 2008 г. – г. Екатеринбург, 2008 г. – С.116-117.
- A10. Фокин А.В. Магниторезонансные исследования структурного фазового перехода в монокристалле $LaGa_{0.995}Mn_{0.005}O_3$ / Фокин А.В. // Сб. тезисов XI Всероссийской молодеж. школы-семинара «Проблемы физики конденсированного состояния вещества», 2010 г. – Екатеринбург, 2010. – С.131.
- A11. Фокин А.В. Парамагнитные центры Gd^{3+} в твердых растворах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ / Важенин В.А., Потапов А.П., Фокин А.В. и др. // Сб. статей XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 2010 г.- г. Краснодар, 2010 г. – С.7-10.
- A12. Fokin A.V. Structural Phase Transformation and Paramagnetic Resonance of the Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} and Gd^{3+} Centers in Lanthanum Gallate / Vazhenin V.A., Potapov A.P., Fokin A.V. et all. // XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped by earth and transition metal ions. St. Petersburg, October 18-21, 2010. - St. Petersburg, 2010. – P.163.
- A13. Фокин А.В. ЭПР локально компенсированных центров Fe^{3+} в германате свинца / Важенин В.А., Потапов А.П., Фокин А.В. и др. // Сб. статей XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 2011 г.- Краснодар, 2011. – С.80-84.
- A14. Fokin A.V. Structural transition in lanthanum gallate and transformation of the fine structure of the EPR spectrum of a Gd^{3+} impurity center / Vazhenin V.A., Guseva V.B., Fokin A.V. et all. // XIV International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its application”. Kazan, June 20-25, 2011. – Kazan, 2011. – P.79-83.
- A15. Fokin A.V. Paramagnetic centers Gd^{3+} - Si^{4+} in the ferroelectric lead germinate /Vazhenin V.A., Potapov A.P., Fokin A.V. et all. // International conference devoted to centenary of S.A. Altshuler “Resonances in condensed matter”. Kazan, June 21-25, 2011 : book of abstrats. – Kazan, 2011. – P.81.
- A16. Фокин А.В. Локально компенсированные триклинные центры Fe^{3+} в германате свинца / Важенин В.А., Потапов А.П., Фокин А.В. и др. // Сб.

- статей XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 2012 г. – Краснодар, 2012. – С.18-22.
- A17. Fokin A.V. Investigations of the locally compensated triclinic Fe^{3+} EPR centers in lead germinate / Vazhenin V.A., Potapov A.P., Artyomov M.Yu., Fokin A.V. // XV International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its application”. Kazan, October 22-26, 2012.- Kazan, 2012. – P.162-164.
- A18. Fokin A.V. $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$ dimer centers in the ferroelectric lead germinate / Vazhenin V.A., Potapov A.P., Artyomov M.Yu., Fokin A.V. // XV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped by earth and transition metal ions. Kazan, September 16-20, 2013. – Kazan, 2013. – P. 159-160.
- A19. Фокин А.В. Локально компенсированные триклинные центры Fe^{3+} в отожженном германате свинца / Важенин В.А., Потапов А.П., Фокин А.В. и др. // Сб. статей XIX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 2013 г. – Краснодар, 2013. – С. 9-14.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newman D.J. Crystal Field Handbook / D.J. Newman, Ng Betty. - Cambridge University Press, 2000. - 304 p.
2. Levin L.I. Semiphenomenological theory of the Gd^{3+} S-state splitting in low-symmetry crystals / L.I. Levin // Phys. Stat. Solidi (b). - 1986. - V.134. №1. - P. 275-280.
3. Соболев Б.П. Флюоритовые фазы $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ (M – Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы) – наноструктурированные материалы / Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро // Кристаллография. - 2003. - Т. 48. №1. - С. 148-169.
4. Важенин В.А. Парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в кристаллах нестехиометрического флюорита $R_x\text{M}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Y, Gd}$; $M = \text{Ca, Cd}$) / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов // ФТТ. - 2005. - Т.47. №8. - С. 1398-1400.
5. Структура парамагнитных дефектов во фториде кадмия, легированном иттрием и гадолинием / В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов и др. // ФТТ. - 2006. - Т.48. - №4. - С. 644-650.
6. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп // С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. - М.: Наука, 1972. - 672 с.
7. Буш А.А. Новые данные по исследованию сегнетоэлектрических кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ / А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев // Кристаллография. - 1981. - Т. 26. №2. - С. 349-355.
8. Сегнетоэлектрики $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($x = 0,0; 0,30; 0,42$): особенности атомной структуры // М.Х. Рабаданов, Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, А. Петрашко // Нано- и микросистемная техника - 2006. - Т. 10. - С. 6-8.
9. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ and its isomorphous compound $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$ / H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi et al. // J. Appl. Phys. - 1972. - V.43. №12. - P. 4907-4915.

10. Iwata Y. Neutron Diffraction Study of the Structure of Paraelectric Phase of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / Y. Iwata // J. Phys. Soc. Jap. – 1977. – V.43. – P. 961-967.
11. Парамагнитный резонанс ионов Mn^{2+} в германате свинца / Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов и др. // ФТТ. - 1981. - Т. 23. №11. - С. 3463-3465.
12. Важенин В.А. Переориентация локально компенсированных центров Gd^{3+} в сегнетоэлектрическом германате свинца // В.А. Важенин, К.М. Стариченко // ФТТ. - 1986. - Т. 28. №6. - С. 1916-1918.
13. Буш А.А. Выращивание и некоторые свойства сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3(\text{O}, \text{F})_{11}$ / А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев // Изв. АН СССР, сер. Неорг. Материалы. - 1981. - Т. 17. №2. - С. 302-306.
14. Важенин В.А. Димерные центры $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ в сегнетоэлектрическом германате свинца / В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов // ФТТ. - 2011. - Т. 53. №10. - С. 1980-1985.
15. Локализация и движение ионов галогенов в каналах германата свинца / В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин и др. // ФТТ. - 1987. - Т. 29. №2. - С. 409-414.
16. Важенин В.А. Парамагнитные центры в двух фазах легированного марганцем галлата лантана / В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов // ФТТ. - 2009. - Т.51. №5. - С. 869-875.
17. Howard C.J. The orthorhombic and rhombohedral phases of LaGaO_3 - A neutron powder diffraction study / C.J. Howard, B.J. Kennedy // J. Phys.: Condens. Matter. - 1999. - V. 11. №16. - P. 3229-3236.
18. Wu Shao-Yi Electron paramagnetic resonance parameters and local structure for Gd^{3+} in KY_3F_{10} / Shao-Yi Wu, Hua-Ming Zhang, Guang-Duo Lu, Zhi-Hong Zhang // Pramana – J. Phys. - 2007. - V.69. №3. - P. 451-457.
19. Rimai L. Electron paramagnetic resonance of trivalent gadolinium ions in strontium / L. Rimai, G.A. Demars // Phys. Rev.-1962.-V.127, №3.-P.702-710.
20. Low W. Paramagnetic resonance spectrum of gadolinium in LaAlO_3 / W. Low, A. Zisman // Phys. Rev.-1963.-V.130, №1.-P.144-150.